

# GLASS COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP2000053442

Publication date: 2000-02-22

Inventor: HOSHINO KOICHI; KANO KOJI; KANAMORI TERUHISA; SHIMIZU MAKOTO; OISHI YASUTAKE

Applicant: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE

Classification:

- international: C03C3/062; C03C3/07; C03C3/078; C03C3/085; C03C3/253; C03C4/12; H01F1/00; H01S3/17; C03C3/062; C03C3/076; C03C3/12; C03C4/00; H01F1/00; H01S3/17; (IPC1-7): C03C4/12; C03C3/062; C03C3/07; C03C3/078; C03C3/085; C03C3/253; H01F1/00; H01S3/17

- european:

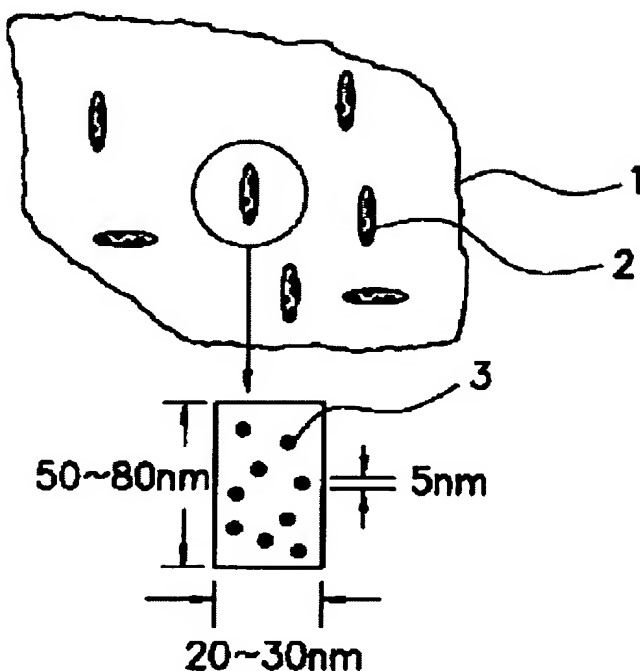
Application number: JP19980224190 19980807

Priority number(s): JP19980224190 19980807

Report a data error here

## Abstract of JP2000053442

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a glass compsn. having wide-band light emission characteristics and ferromagnetism by which the compsn. can be used for a laser or light amplifier having laser oscillation or light amplification action in a considerably wide wavelength range whose median wavelength is in the band of 1.2-1.6  $\mu\text{m}$  important to an optical communication wavelength region and can also be used for a powdery permanent magnet. **SOLUTION:** By using a glass compsn. consisting essentially of at least one of  $\text{SiO}_2$  or  $\text{GeO}_2$ , at least one among  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  or  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  and at least one of  $\text{TiO}_2$  or  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  to control glass synthesis and reheating treatment conditions,  $\text{Ni}^{+}$  ions as light emitting seeds and fine particles 3 of ferromagnetic metal Ni in the resultant glass are formed.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-53442  
(P2000-53442A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 3 C	4/12	C 0 3 C	4 G 0 6 2
	3/062		5 E 0 4 0
	3/07		5 F 0 7 2
	3/078		
	3/085		

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-224190

(22) 出願日 平成10年8月7日 (1998.8.7)

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72) 発明者 星野 耕一

東京都新宿区西新宿3丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72) 発明者 鹿野 弘二

東京都新宿区西新宿3丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(74) 代理人 100069981

弁理士 吉田 精孝

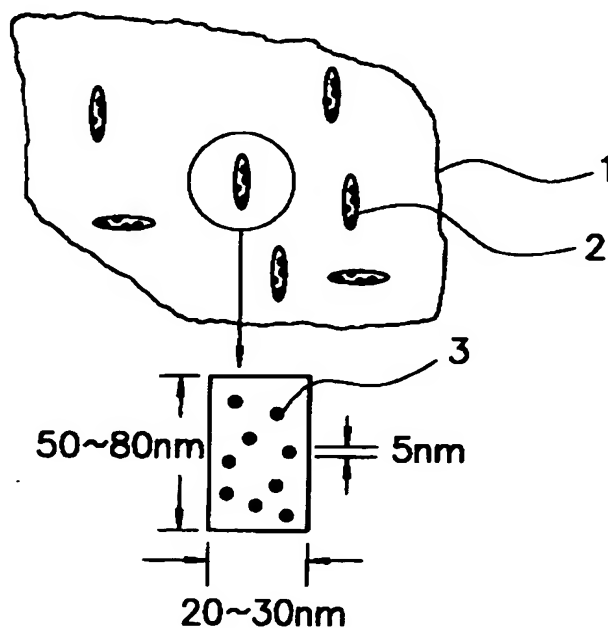
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 レーザ発振あるいは光増幅作用を示す波長範囲が格段に広く、その中心波長が光通信波長領域にとって重要な1.2~1.6  $\mu\text{m}$ 帯にあるようなレーザあるいは光増幅用に使用でき、かつ粉末永久磁石にも使用できる広帯域発光特性と強磁性を具備したガラス組成物及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】  $\text{SiO}_2$  または  $\text{GeO}_2$  のうちの少なくとも1種と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  もしくは  $\text{In}_2\text{O}_3$  のうちの少なくとも1種と、 $\text{ZnO}$  と、 $\text{TiO}_2$  または  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  のうちの少なくとも1種とを主成分とするガラス組成物を用いて、ガラス合成条件及び再加熱処理条件を制御することにより、ガラス中に発光種  $\text{Ni}^{2+}$  イオンと強磁性金属  $\text{Ni}$  微粒子を生成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{SiO}_2$  または  $\text{GeO}_2$  を主成分とする多成分系ガラス組成物において、  
発光種イオンが  $\text{Ni}^{2+}$  イオンであることを特徴とするガラス組成物。

【請求項2】 ガラス組成として、 $\text{SiO}_2$  または  $\text{GeO}_2$  のうちの少なくとも1種の主成分の他に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、または  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、もしくは  $\text{In}_2\text{O}_3$  のうちの少なくとも1種と、 $\text{ZnO}$  と、 $\text{TiO}_2$  または  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  のうちの少なくとも1種とを必須成分として含むことを特徴とする請求項1記載のガラス組成物。

【請求項3】 ガラス組成の構成比率は、モル%表示で前記  $\text{SiO}_2$  または  $\text{GeO}_2$  のうちの少なくとも1種が54～66モル%、前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、もしくは  $\text{In}_2\text{O}_3$  のうちの少なくとも1種が10～22モル%、前記  $\text{ZnO}$  が14～28モル%、前記  $\text{TiO}_2$  または  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  のうちの少なくとも1種が1～15モル%であり、その合計が100モル%であることを特徴とする請求項2記載のガラス組成物。

【請求項4】 前記ガラス組成物にアルカリ金属酸化物またはアルカリ土類金属酸化物の群から選択された少なくとも1種を0～10モル%含有することを特徴とする請求項3記載のガラス組成物。

【請求項5】 前記アルカリ金属酸化物はモル%表示で、 $\text{Li}_2\text{O}$  が0～10%、 $\text{Na}_2\text{O}$  が0～10%、 $\text{K}_2\text{O}$  が0～10%、 $\text{Rb}_2\text{O}$  が0～10%、 $\text{Cs}_2\text{O}$  が0～10%あり、かつその合計 ( $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$ ) の含有量が0～10%であることを特徴とする請求項4記載のガラス組成物。

【請求項6】 前記アルカリ土類金属酸化物はモル%表示で、 $\text{BeO}$  が0～10%、 $\text{MgO}$  が0～10%、 $\text{CaO}$  が0～10%、 $\text{SrO}$  が0～10%、 $\text{BaO}$  が0～10%あり、かつその合計 ( $\text{BeO} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ ) の含有量が0～10%であることを特徴とする請求項4記載のガラス組成物。

【請求項7】 前記  $\text{Ni}^{2+}$  イオンのドーバント剤として、金属  $\text{Ni}$  あるいは  $\text{Ni}$  化合物の形態で添加され、添加量は重量基準で10ppm～7%の範囲で含有されることを特徴とする請求項1乃至6いずれか記載のガラス組成物。

【請求項8】 発光種  $\text{Ni}^{2+}$  イオンを含有するガラス組成物の製造方法であって、  
請求項2記載のガラス組成物と請求項7記載のドーバント剤を酸素ガス雰囲気下で熔融してガラス合成する工程と、  
合成されるガラスを室温まで徐冷する工程と、  
徐冷したガラスを酸素含有の雰囲気下で再加熱処理する工程と、  
再加熱処理したガラスを室温まで徐冷する工程とを具備することを特徴とするガラス組成物の製造方法。

【請求項9】 前記ガラス合成工程及び前記再加熱処理工程の酸素含有の雰囲気として、大気ガス雰囲気または純酸素ガス雰囲気もしくは純酸素ガスと不活性ガスとの混合ガス雰囲気のいずれかを用いることを特徴とする請求項8記載のガラス組成物の製造方法。

【請求項10】 請求項8または9記載の方法で得られるガラス組成物を粉碎する工程と、  
得られたガラス粉末をゴムまたは有機樹脂から成るバインダと混合する工程と、

前記ガラスとバインダとの混合物を磁界中で圧縮成形する工程とを具備することを特徴とするガラス組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光計測、光加工、光通信に応用されるレーザあるいは光増幅用の特性と、磁気計測、磁気加工及び磁性粉末に応用される粉末永久磁石特性との両者を具備する  $\text{Ni}$  ドープのガラス組成物及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ガラス中に含有せしめた発光イオンの誘導放出を利用した光増幅器としては、発光種イオンとして希土類元素の  $\text{Nd}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Pr}$  等を用いたものが提案されている。しかしながら、これらの発光媒質は全て希土類イオンであり、その誘導放出はマトリックスガラスとの相互作用の小さい  $4f$  軌道電子間に基づくため、増幅可能波長域が狭いと言う問題があった。

【0003】一方、本発明で提案する遷移金属元素の  $\text{Ni}$  イオンは、誘導放出としてマトリックスガラスとの相互作用の大きい  $3d$  軌道電子間に基づくため、増幅波長域の拡大が望める。

【0004】従来、遷移金属イオンによる光通信への応用は、主として  $\text{Cr}$  イオンを中心に展開され、これまでに  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{4+}$  イオンをドープした  $\text{YAG}$  または  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  及び  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  等の単結晶レーザの実用例や、 $\text{Cr}^{4+}$  を発光イオン種に用いた本発明者等による光通信用光増幅器の提案（特願平7-118080号、特願平7-118081号）等があるものの、その数は極めて少なく、現状は今後の研究開発の進展が強く待たれている段階にある。また、その他の遷移金属イオンに至っては、その多くが研究途上にあり、光増幅器への誘導放出の応用例は殆どないといえる。

【0005】一般に、光増幅用活性イオン種として遷移金属イオンの適用を阻む理由は、遷移金属活性イオン種の不安定性と、熔融ガラスをファイバに加工するファイバ製造技術の困難性とにある。これらの問題を解決するには、前者では遷移金属が構成する多価イオン中から酸化ポテンシャルの高い活性イオンを合成する技術の確立を、後者ではホストガラス組成の熱的安定性及び化学的安定性を改善し、光通信媒体用への光ファイバ製造技術

の確立を図るという技術的な課題がある。

【0006】上述した $\text{Cr}^{3+}$ イオンによるYAGまたは $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 及び $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 等の単結晶レーザーの実用例は、いずれも結晶格子中に $\text{Cr}$ イオンを含有させたものであり、光通信媒体用の光ファイバに加工できないという欠点がある。

【0007】即ち、遷移金属イオンの光通信への応用は、イオン価数制御技術の確立とともにホストガラスの熱的安定性及び化学的安定性の確立がキーポイントになる。

【0008】遷移金属イオンドーブガラスについてはこれまでに多くの実用例があるが、その殆どは着色応用が中心であり、光通信への応用例は極めて少ない。 $\text{Ni}$ ドーブガラスに関しても、報告されている実用例はいずれも $\text{Ni}^{2+}$ の着色応用に関連したものであり、本発明が提案する $\text{Ni}^{+}$ ドーブガラスによる光増幅器の応用については殆ど先行例がない。

【0009】本発明の $\text{Ni}^{+}$ ドーブガラス組成物は、ホストガラス組成の配位子場と増感イオンの相互作用によりガラス融体中に $\text{Ni}^{+}$ を生成させ、この $\text{Ni}^{+}$ イオンによる誘導放出を利用してレーザーあるいは光増幅器を招来するものであり、従来、報告されている $\text{Ni}$ ドーブガラスとは発光イオン種とその応用目的が大きく異なる。

【0010】一方、本発明の $\text{Ni}^{+}$ ドーブガラス組成物の具備する磁石特性に関しては、従来、磁性微粒子を非磁性物中に分散させた複合型磁石の例として、ESD (Elongated Single Domain) 磁石、陽極酸化処理をした多孔質酸化アルミニウム皮膜中に磁性金属を充填させた磁石、バリウムフェライトや希土類コバルト化合物等をゴムまたは樹脂等に混入させたプラスチック磁石等が知られている。

【0011】また、非晶質構造体中に $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等の磁性体を添加せしめて強磁性を出現させる手法も試みられているが、これらは有害な金属塩溶液中で電気メッキの手法を用いるか、もしくは高温熱処理の繰り返し操作を要する等、磁石製造工程が複雑な上、使用温度に対して磁気変動が大きいという欠点がある。

【0012】本発明は、上記したように、異なる物性を複合して有する特徴、即ちレーザーあるいは光増幅特性と永久磁石特性という、性質の異なる物性を同一ガラス組成で具備するガラス組成物及びその製造方法に関するものである。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】一般に、ドーバントのイオン価数制御は、ホストガラス組成と、ガラス合成時及びその後に行われる再加熱処理時の酸化・還元反応とにより行われる。 $\text{Ni}$ イオンも他の発光種イオンと同様に、ホストガラス組成やガラス合成時の雰囲気ガスにより種々の価数状態を形成するが、 $\text{Ni}$ イオンの場合、 $\text{Ni}^{2+}$ の酸化ポテンシャルが格段に高いため、酸化還元平

衡条件を制御させてもガラス中に形成される $\text{Ni}^{+}$ イオンの殆どは $\text{Ni}^{2+}$ であり、化学的に不安定な $\text{Ni}^{+}$ イオンをガラス融体中に安定生成させることは極めて困難であるという問題があった。

【0014】また、磁性微粒子を非磁性物中に分散させた前記複合型磁石については、従来、多くの提案がなされているが、殆どが磁石製造工程が複雑な上、磁石特性の温度安定性及び耐候性が十分でないという欠点があった。

【0015】本発明の目的は、レーザー発振あるいは光増幅作用を示す波長範囲が格段に広く、その中心波長が光通信波長域にとって重要な $1.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 帯にあるようなレーザーあるいは光増幅器に使用できる光学特性と、粉末永久磁石に適用できる強磁性特性とを備えた $\text{Ni}^{+}$ ドーブガラス組成物及びその製造方法を提供することにある。

【0016】上述した $\text{Ni}^{+}$ ドーブガラスは、本発明により得られるホストガラス組成の配位子場と $\text{TiO}_2$ または $\text{Nb}_2\text{O}_5$ のうちの少なくとも1種の増感イオン作用によりガラス融体内に発光種の $\text{Ni}^{+}$ と強磁性の金属 $\text{Ni}$ 微粒子を生成させ、この $\text{Ni}^{+}$ の誘導放出を利用してレーザーあるいは光増幅器に使用できる $\text{Ni}$ ドーブガラスを提供することであり、従来、報告されている $\text{Ni}$ ドーブガラスとは発光イオン種とその発光波長範囲が大きく異なる。

【0017】本発明の前述した目的及びその他の目的並びに新規な特徴は、本明細書の記述及び添付図面によって明らかにする。

【0018】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明のガラス組成物では、 $\text{SiO}_2$ または $\text{GeO}_2$ を主たる成分とする多レーザーまたは光増幅用成分ガラス組成に $\text{Ni}$ がドーブされ、ガラス合成条件及び再加熱処理条件を制御することにより、このガラス組成物中に発光種 $\text{Ni}^{+}$ イオンと強磁性金属 $\text{Ni}$ 微粒子を生成することを特徴とする。

【0019】さらに、この組成物は、 $\text{SiO}_2$ または $\text{GeO}_2$ のうちの少なくとも1種の主成分の他に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{Ga}_2\text{O}_3$ もしくは $\text{In}_2\text{O}_3$ のうちの少なくとも1種と、 $\text{ZnO}$ と、 $\text{TiO}_2$ または $\text{Nb}_2\text{O}_5$ のうちの少なくとも1種とを必須成分として含んでいることを特徴とする。

【0020】上記成分の組成は、ガラス組成物全体を基準として $\text{SiO}_2$ または $\text{GeO}_2$ の少なくとも1種が54～66モル%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{Ga}_2\text{O}_3$ もしくは $\text{In}_2\text{O}_3$ のうちの少なくとも1種が10～22モル%、 $\text{ZnO}$ が14～28モル%、これらの成分の合計が75～90モル%であり、これに $\text{TiO}_2$ または $\text{Nb}_2\text{O}_5$ のうちの少なくとも1種を1～15モル%含有すると良い。

【0021】さらに、上述のガラス組成物にアルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物よりなる群から選

択された少なくとも1種を、ガラス組成物全体を基準として0~10モル%含有しても良く、具体的には、アルカリ金属酸化物はガラス組成物全体を基準として、 $\text{Li}_2\text{O}$ が0~10%、 $\text{Na}_2\text{O}$ が0~10%、 $\text{K}_2\text{O}$ が0~10%、 $\text{Rb}_2\text{O}$ が0~10%、 $\text{Cs}_2\text{O}$ が0~10%あり、かつその合計( $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Rb}_2\text{O}+\text{Cs}_2\text{O}$ )の含有量が0~10%であり、アルカリ土類金属酸化物はガラス組成物全体を基準として、 $\text{BeO}$ が0~10%、 $\text{MgO}$ が0~10%、 $\text{CaO}$ が0~10%、 $\text{SrO}$ が0~10%、 $\text{BaO}$ が0~10%あり、かつその合計( $\text{BeO}+\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ )の含有量が0~10%であると良い。

【0022】また、上述のガラス組成物に、ドーパント剤として金属NiまたはNi化合物の形で添加され、添加量は10ppm~5%の範囲であることが好ましい。

【0023】さらに、本発明の発光種 $\text{Ni}^+$ 及び強磁性体金属Ni微粒子を含有するガラス組成物の製造方法は、

1. 上述のガラス組成物の必須成分と上記のNiドーパント剤を酸素雰囲気下で熔融してガラス合成する工程と、
  2. 合成されたガラスを室温まで徐冷する工程と、
  3. この徐冷されたガラスを酸素含有の雰囲気下で再加熱処理する工程と、
  4. 再加熱処理されたガラスを室温まで徐冷する工程と、
- を備えている。

【0024】この製造方法のガラス合成雰囲気及び再加熱処理雰囲気として、大気ガス雰囲気または酸素ガスと不活性ガスとの混合ガス雰囲気であることが好ましい。

【0025】さらに、永久磁石特性を有するガラス組成物の製造方法は、上述の方法で得られたガラス組成物を粉砕する工程と、得られたガラス粉末をゴムまたは有機樹脂から成るバインダと混合する工程と、前述した工程で混合したものを加圧方向と印加磁場方向とが直角になるような磁界中で圧縮成形する工程と、を備えている。

【0026】本発明のガラス組成物はレーザまたは光増幅器に用いることができる。

【0027】これらのガラス組成物では、1.2~1.6 $\mu\text{m}$ の範囲の広い波長帯域で強い発光が得られ、これを光増幅器に用いれば、これまでになく増幅波長範囲の広い光増幅器の設計が可能となる。

【0028】

【発明の実施の形態】前記目的を達成するため、遷移金属イオンを活性イオンとするガラスの発光作用を検討していたところ、 $\text{SiO}_2$ または $\text{GeO}_2$ のうちの少なくとも1種を主要組成とする多成分ガラス組成に、発光種としてのNiイオンと増感イオンであるTiイオン及びNbイオンを共添加して含有させ、大気または酸素ガスとHe、Ne、Ar、Kr、Xe等の不活性ガスのうちか

ら選ばれる少なくとも1種のガスとの混合ガスによる酸化還元平衡の制御によりガラス合成・再加熱処理を行ったところ、発光波長範囲が1.2~1.6 $\mu\text{m}$ 帯のブロードな発光特性を発現する $\text{Ni}^+$ イオンと、強磁性を発現する金属Ni微粒子を効率良く分散含有せしめることを見出した。

【0029】これらのガラス組成物では、1.2~1.6 $\mu\text{m}$ の範囲の広い波長帯域で強い発光が得られ、これを光増幅器に構成すれば、これまでになく波長範囲の広い光増幅が可能である。

【0030】また、Niイオンはその一部が金属Ni微粒子として生成し、強磁性特性を発現する。従って、これらの磁性微粒子分散ガラスを粉末状に粉砕加工すれば磁性粉末を得ることができ、これを圧縮成形すれば粉末磁石の製造が可能である。

【0031】即ち、本発明は、 $\text{SiO}_2$ または $\text{GeO}_2$ を主要組成とするガラス組成物中にNiイオンと増感イオンであるTiイオンを共添加して含有させ、これを大気等の酸素雰囲気ガス中でガラス合成することにより、ガラスに具備される $\text{Ni}^+$ イオンによる広帯域発光特性と金属Ni微粒子の発現する強磁性特性を用いて、実用通信波長に適用可能な1.2~1.6 $\mu\text{m}$ の広帯域な光増幅器と粉末永久磁石を提供することができる。

【0032】以下、さらに本発明を詳細に説明する。

【0033】本発明の基本的なガラス組成物の構成は以下の通りである。

【0034】

【ガラス組成】1.  $\text{SiO}_2$ または $\text{GeO}_2$ のうちの少なくとも1種を主成分として50モル%以上、好ましくは50~65モル%、

2.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{Ga}_2\text{O}_3$ もしくは $\text{In}_2\text{O}_3$ のうちの少なくとも1種の3b族金属酸化物を10~25モル%、

3.  $\text{ZnO}$ を10~18モル%含有し、上記成分の合計が75~90モル%、これに

4. 増感イオンである $\text{TiO}_2$ または $\text{Nb}_2\text{O}_5$ のうちの少なくとも1種を1~15モル%含有したものを必須成分とし、さらに、

5. ガラス形成範囲の拡大とガラス安定性等のガラス形成に必要なアルカリ金属酸化物またはアルカリ土類金属酸化物の群から選択された少なくとも1種以上、 $\text{PbO}$ 及び $\text{P}_2\text{O}_5$ を0~10モル%、

6. 熱還元剤として $\text{SnO}$ または $\text{Sb}_2\text{O}_3$ もしくは $\text{As}_2\text{O}_3$ を0~5モル%、

7. 屈折率制御のため $\text{Sc}_2\text{O}_3$ または $\text{Y}_2\text{O}_3$ もしくは $\text{La}_2\text{O}_3$ を0~5モル%含有し、その合計が100モル%になるようにする。

【0035】このガラス組成物に、ドーパントとしてNiイオンを添加させる。

【0036】これらの原料より得られるNiドーパガラ

スは、ガラス中に発光イオン種である $Ni^{+}$ イオンと強磁性体である金属 $Ni$ 微粒子を含有せしめることを特徴とする。

【0037】これらのガラス組成は構成元素の面から以下の3つに大別できる。

【0038】第1のグループは、例えば $[SiO_2 + Al_2O_3 + ZnO + TiO_2]$ が70~100mol%、好ましくは85~95mol%、のような組成のガラス組成物である。なお、ここでは大括弧〔〕内の組成の成分全体に対するmol%を示している。

【0039】この際、 $SiO_2$ は $GeO_2$ に、 $TiO_2$ は $Nb_2O_5$ に一部または全部を置換可能である。即ち、 $[GeO_2 + Al_2O_3 + In_2O_3 + ZnO + TiO_2]$ が70~100mol%、好ましくは90~95mol%、または $[SiO_2 + Ga_2O_3 + In_2O_3 + ZnO + TiO_2]$ が70~100mol%、好ましくは90~95mol%、もしくは $[SiO_2 + In_2O_3 + ZnO + TiO_2]$ が70~100mol%、好ましくは90~95mol%、のような組成のガラス組成物である。

【0040】この第1のグループは、 $SiO_2$ または $GeO_2$ を主成分として、これに3b金属である $Al_2O_3$ 、または $Ga_2O_3$ 、もしくは $In_2O_3$ のうちの少なくとも1種を10~20%、 $ZnO$ を10~25%含有したガラス系に増感イオンである $TiO_2$ または $Nb_2O_5$ を1~10%含有したガラス組成物である。このガラス組成物の特徴は、主成分とする多量の $Si^{4+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$ 等のガラス形成イオンと、 $Ti^{4+}$ 及び $Nb^{5+}$ 増感イオンにより発光種である $Ni^{+}$ イオンの電荷補償を行う。

【0041】ガラス合成は、雰囲気ガスとして酸素ガスと不活性ガスとの混合ガスを用い、酸素濃度の制御で行い、ガラス中に $Ni^{+}$ 、 $Ni^{2+}$ を生成させる。次いで行う再加熱処理時の還元反応により $Ni^{2+}$ の一部を $Ni^{+}$ に価数変化せしめて $Ni^{+}$ のイオン密度を高める。

【0042】一方、強磁性を発現する金属 $Ni$ 微細粒子は、ガラス合成時のガラス融体中に合成される。これらの強磁性物質は熔融雰囲気や熔融温度によって増減はするものの、ガラス融体中に再溶解せずガラス中に保存される。従って、このガラス系ではガラス合成時の雰囲気ガス組成の制御により、発光種イオンと強磁性体物質を同時に含有せしめることが可能であり、その結果として図1に示す広帯域な発光特性と、図2に示す強磁性特性が得られる。

【0043】ここで、図1は後述する表1及び表2中の組成番号1及び12のガラス組成物を1.06 $\mu m$ のYAGレーザで励起した時の発光スペクトル特性を示す図、また、図2は表1中の組成番号1のガラス組成物を試料振動型磁気測定器により測定した時のヒステリシス曲線を示す図である。

【0044】ガラス融体中に生成される $Ni^{+}$ イオンは、ガラス組成中の増感イオン添加量の増加に比例して

そのイオン密度を増す傾向があり、特に増感イオンが3mol%以上の組成では一段とその傾向が顕著になる。また、アルカリイオン量の増加とともにガラス融体中に生成される $Ni^{+}$ イオン含有量は微増傾向にある。従って、発光種である $Ni^{+}$ イオンをガラス中に効率良く含有せしめるためには、ガラス組成として増感イオン組成及びアルカリイオンの組成比率を最適組成範囲に調整することが好ましい。

【0045】本発明のガラス組成物のガラス合成時の熔融雰囲気ガス組成としては、酸素または大気ガス等の酸化性雰囲気を用いる。 $Ni$ ドープガラスに含有される発光種 $Ni^{+}$ イオン密度はガラス合成時の酸素雰囲気に依存するものの、酸素ガス濃度が20体積%以上の範囲では、 $Ni^{+}$ イオンの生成効率は緩やかな飽和領域にあり、発光強度も高強度領域の特性が維持される。即ち、本ガラス組成物はガラス合成時の熔融雰囲気ガス組成として、特段の雰囲気制御を必要としない大気ガスを用いる利点を持つ。

【0046】また、再加熱処理時の雰囲気ガス組成は、特段に雰囲気中の酸素分圧を制御せしめる必要はなく、大気ガスまたは1~100%酸素ガス雰囲気が用いられる。

【0047】上記ガラス組成物は、 $SiO_2$ を $GeO_2$ に一部または全部が置換可能である。また、 $Al_2O_3$ と $ZnO$ との組成比率の変化によりガラス転移温度、融点等の熱特性の調整が可能である。

【0048】これに加えて $K_2O$ 、 $Na_2O$ 等の1価イオンの添加によりガラスの安定性が改善され、ガラス化形成範囲の拡大が図れる。

【0049】また、 $Al_2O_3$ の一部を他の3価イオンに置換することによっても前記1価イオン添加効果と同様の熱特性の調整が可能である。一方、 $SiO_2$ の一部を $PbO$ で置換することにより大幅にガラスの融点を低下させることができる。

【0050】第2のグループは、例えば、 $[SiO_2 + In_2O_3 + ZnO + TiO_2 + Y_2O_3]$ が70~100mol%、好ましくは85~90mol%、または $[SiO_2 + Al_2O_3 + ZnO + TiO_2 + Sc_2O_3]$ が70~100mol%、好ましくは85~95mol%、もしくは $[SiO_2 + Al_2O_3 + ZnO + Ta_2O_5 + La_2O_3]$ が70~100mol%、好ましくは80~95mol%、のような組成のガラス組成物である。

【0051】この第2のグループは、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZnO$ を主成分として、これに増感イオンである $TiO_2$ または $Nb_2O_5$ を1~10%含有し、これに $Sc_2O_3$ （酸化スカンジウム）、 $Y_2O_3$ （酸化イットリウム）、 $La_2O_3$ （酸化ランタン）等の3a族金属イオンを導入したガラス組成物である。このガラス系においても、 $Ni^{+}$ イオンと金属 $Ni$ 微細粒子が生成され、広帯域な発光特性及び強磁性特性を具有できる。

【0052】この組成物では前記第1のグループのガラス組成物に比べ、発光特性及びガラス化形成範囲を損なうことなく、高い屈折率特性が付与できる。従って、前記第1グループのガラス組成と組み合わせれば光ファイバ用のコア母材に適用できる。いずれにしても、このガラス組成物によれば、前記第1のグループと同様の広帯域な発光特性及び強磁性特性を具有できる。

【0053】第3のグループは、例えば〔SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZnO+TiO<sub>2</sub>+CaO〕が70~100mol%、好ましくは85~95mol%、または〔SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZnO+TiO<sub>2</sub>+MgO+CaO〕が70~100mol%、好ましくは85~95mol%、のような組成のガラス組成物である。

【0054】この第3のグループは、前記第1のグループの組成に、Be、Mg、Ca、Sr、Ba等の炭酸塩または酸化物等を含有したガラス組成物である。このガラスの組成的な特徴は、アルカリ土類金属元素の組成比率が1a族アルカリ金属元素を上回ることにある。このガラス系においても前記第1のグループと同様な広帯域な発光特性及び強磁性特性を具有できる。

【0055】このガラス組成においては、ガラスの融点及びガラス融液の粘性も低下する。従って、前記第1または第2のグループに比べ、ガラス合成温度の低温下が実現されるとともに、ガラス融液の低粘性を活かして細径なガラスロッドの鑄型形成が可能となる。

【0056】

【増感イオン】増感イオンとして作用するTiまたはNbの含有量は重量基準で1~15%の範囲、最適含有量の範囲は3~8%の範囲である。増感イオンの含有量がこの範囲より少ないとその添加効果はなく、一方、この範囲を越えると添加効果が減少するとともにガラス形成能を劣化させ、ガラス形成範囲に制限を与える。

【0057】

【ドーバント剤】後述する表1~3に示すガラス組成物に含有されるドーバント素材として、Niドーバントは、金属Ni及びNi酸化物(NiO)、Ni硫化物(NiSO<sub>4</sub>・nH<sub>2</sub>O)、Ni塩化物(NiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O)、硝酸Ni(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・9H<sub>2</sub>O)、炭酸Ni(NiCO<sub>3</sub>)及び水酸化Ni(Ni(OH)<sub>2</sub>)を用いた。

【0058】ドーバントしたNiイオンは、ガラス中の様々なサイトに応じた価数状態をとるが、本発明のガラス組成を用いた場合、全てのドーバント剤で程度の差はあるものの発光種イオンによる1.2~1.6μmの範囲にわたる広い波長帯域での発光特性と強磁性微粒子による強磁性特性が得られることを確認した。特に、酸化物をドーバントに用いたガラスは、発光強度及び残留磁束密度が一段と増大する。

【0059】前記ガラス中のドーバントイオンの価数状態は、Niイオンの場合、イオンの大部分はNi<sup>2+</sup>を形

成し、一部がNi<sup>3+</sup>、Ni<sup>4+</sup>等の状態で存在している。

【0060】Niのドーバ量は、重量基準で10ppm~5%、最適添加量範囲は200~5000ppmである。ドーバ量がこの範囲より少ないと発光イオン密度の低下によりその添加効果はなく、一方、前記範囲を超えると添加効果は大幅に減少する。

【0061】以上、説明したガラス組成物と上記ドーバント剤から成るガラスは、各Niドーバントにおいてドーバ量が10ppm以上であれば、いずれも図1と同様な蛍光スペクトルを示し、かつYAGレーザ励起により、1.2~1.7μmの範囲の波長域においてレーザ発振が確認され、また、Niのドーバント濃度が1000ppm以上のガラスでは粉末永久磁石に適用可能な強磁性特性が発現する。

【0062】なお、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に加えSnO、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の熱還元剤をガラス組成に添加することにより、ガラス合成時に合成される前記強磁性体物質が増加する。強磁性体の合成には前記作製条件に加えてこれらの熱還元剤との併用が好ましい。

20 【0063】

【Niドーバガラスの製造方法】本発明のガラス組成物は次のように坩堝熔融法を用いて製造する。

1. SiO<sub>2</sub>またはGeO<sub>2</sub>のうちの少なくとも1種を主成分として

2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>もしくはIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のうちの選択される少なくとも1種の3b族金属酸化物、及び

3. ZnOを合わせた合計が75~90mol%含有され、これに

30 4. 増感イオンであるTiO<sub>2</sub>またはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のうちの少なくとも1種を1~15mol%含有し、さらに

5. ガラス形成範囲の拡大とガラス安定性等のガラス形成上必要なアルカリ金属酸化物またはアルカリ土類金属酸化物のうちの少なくとも1種を0~10mol%と、これにドーバント剤として、金属Ni、Ni酸化物、Ni硫化物、Ni塩化物、硝酸Ni、水酸化Ni、Ni有機物等のうちの選択される少なくとも1種を10ppm~5wt%添加した原料組成を十分に混合する。

40 【0064】その後、ガラス合成温度を1450~1600℃の範囲に制御し、大気または酸素ガスもしくは酸素ガスとHe、Ne、Ar、Kr、Xe等の不活性ガスのうちの少なくとも1種のガスとの混合ガス雰囲気下でガラス合成を行う。

【0065】このガラス合成に用いる雰囲気ガスは、前述したガス種からなり、これを酸化雰囲気として用いるため、大気及び前記不活性ガス中に純酸素ガスを体積%で0.1~100%の範囲で混合する。

【0066】このガラス合成状態で、雰囲気ガスの混合比率及びガス種の組み合わせにより、ガラス融液中にNi<sup>1+</sup>と、Ni<sup>2+</sup>、Ni<sup>3+</sup>等のイオンと、金属Ni微粒子を生成させる。



【0067】合成したガラス融液は大気中または酸素ガス中もしくは酸素ガスと不活性ガスとの混合ガス中で室温まで冷却する。

【0068】次に、合成したガラスはガラス転移点以上、軟化点以下の500～750℃の温度範囲で1時間以上にわたって再加熱処理が行われる。この再加熱処理の雰囲気ガスとして大気または酸素ガスもしくは酸素とHe、Ne、Ar、Kr、Xe等の不活性ガスのうちの少なくとも1種のガスとの混合ガスを用いる。この再加熱処理によりガラス内に残留する歪みが除去されるとともに、増感イオンの作用により、ガラス中のNi<sup>2+</sup>イオンがNi<sup>+</sup>イオンへと価数変化し、ガラス中のNi<sup>+</sup>イオン密度が増大する。

【0069】次に、この雰囲気ガスとして大気または酸素もしくは酸素とHe、Ne、Ar、Kr、Xe等の不活性ガスのうちの少なくとも1種のガスとの混合ガス雰囲気下で0.5～2℃/minの冷却速度で室温まで徐冷させる。

【0070】このようにして、本発明のガラス製造は坩堝熔融法を用いて行い、ガラス中に発光種となるNi<sup>+</sup>と強磁性物質の金属Ni微粒子を生成させ、レーザ及び光増幅特性と永久磁石特性を具備させることができる。

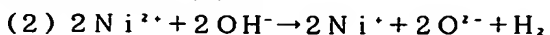
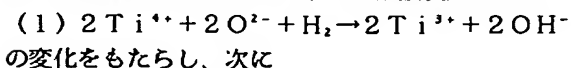
【0071】

【発光種イオン】ガラス融液中のドーパントは熔融雰囲気酸化あるいは還元性に応じてそのイオン価数が変動し、Niイオンは、Ni<sup>+</sup>～Ni<sup>3+</sup>の範囲で大きく変動する。このうち、Ni<sup>+</sup>は化学的安定性が他のNiイオンに比べ格段に低いいため、その含有率を高めるためにはガラス組成及び合成雰囲気に特殊な還元ガスを用いる等の特殊な処理が必要とされるが、本発明のガラス組成物は合成雰囲気に大気等の高濃度酸素ガスを用いてもNi<sup>+</sup>の含有率が大きく低減しない。

【0072】これには、Niイオンの近傍に存在する本発明のガラス組成のSi<sup>4+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ti<sup>4+</sup>イオン等の配位子場と増感イオンとが有効に寄与し、Ni<sup>+</sup>イオンの安定生成を補償する。いずれにしろ、本発明のガラス組成物は、合成雰囲気に大気等の高濃度な酸素ガスを用いてもNi<sup>+</sup>イオンの安定生成が達成される。

【0073】次の再加熱処理では雰囲気ガスからガラス中への酸素ガスの拡散律速により、ガラス組成物中に含まれている水素と酸素とが反応し、ガラス中の増感イオンであるTi<sup>4+</sup>がTi<sup>3+</sup>へと価数変化を生じ、この反応で放出されるOH<sup>-</sup>基により、Ni<sup>2+</sup>の一部がNi<sup>+</sup>に価数変化する。従って、再加熱処理後は、ガラス中のNi<sup>+</sup>発光イオン密度が増加しその発光強度は増大する。

【0074】このイオン価数変化は、まず、合成雰囲気ガスの酸素ガスからガラス中への拡散反応により、



の反応により、Ni<sup>2+</sup>イオン価数をNi<sup>+</sup>に変化させる。

【0075】上記の再加熱処理条件として処理温度は500～750℃で、その雰囲気ガス組成は大気または純酸素もしくは純酸素ガスと不活性ガスとの混合ガスである。処理条件がこの範囲以外では酸化反応の平衡状態が変化し、Ni<sup>2+</sup>イオンから発光種のNi<sup>+</sup>イオンへの価数変化は大幅に低下する。

【0076】なお、SnO、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の熱還元剤をガラス組成に添加することにより、前記再加熱処理段階で合成されるNi<sup>+</sup>イオン密度は増加する。Ni<sup>+</sup>ドーパントガラスの合成は上記のアニール処理条件に加えてこれらの熱還元剤との併用が好ましい。

【0077】つまり、再加熱処理において、その処理温度と前述したような酸化性雰囲気ガスの制御により、ガラス中の増感イオンの電荷が変化し、ガラス中に残留しているNi<sup>2+</sup>イオンをNi<sup>+</sup>に価数制御させることができる。この結果として、再加熱処理を施すことによりNi<sup>+</sup>のイオン密度が増加することとなる。

【0078】

【強磁性体】本発明の金属Ni微粒子からなる強磁性体について記す。

【0079】ガラスの合成過程でドーパントの一部は強磁性体の金属Ni微粒子を生成する。この強磁性体の金属Ni微粒子生成は、ガラス合成雰囲気及びガラス組成により変動する。中でもアルカリ土類金属酸化物を含有するガラス組成物では生成効率が増大し、磁気特性は向上する。

【0080】図3は本発明のNiドーパントガラスの透過電子顕微鏡画像の模式図を示すものである。図3において、1はNi微粒子分散（ドーパ）ガラス、2は金属Ni微粒子のセル、3は金属Ni微粒子である。

【0081】図示するようにNiドーパントガラス1中には、長さ約50～80nm、幅約20～30nmのサイズから成る針状のNi微粒子セル2がランダムな状態で分布する。図2の強磁性特性はこのセル2に含まれるNi微粒子3の発現に起因するが、個々のNi微粒子3は周囲のガラスに被覆された状態であるため、粉碎においてもNi微粒子3が直接合体することなく、磁氣的相互作用に起因する保磁力の急激な低下を防止することができる特徴を持っている。

【0082】

【粉末永久磁石の製造方法】従って、これらのガラスを適当なガラス粉末状に粉碎加工し、着磁処理を施せば好適な磁性粉末を得ることができる。

【0083】本発明による粉末磁石は、これらのガラスを約1μm以下の微粉末に粉碎した後、加圧方向と印加磁場が直角になるように磁界中で圧縮成形し、これをゴムまたは熱硬化性の有機樹脂をバインダに用いて固化し永久磁石を得る。



【0084】本発明の粉末永久磁石は、従来の磁石と異なり、温度変化に対しても磁気変動がなく、耐候性にも優れ、しかも圧粉処理においても保磁力が低下しないとともに製造が容易な特徴を有している。

【0085】以上、前述した手段によれば、本発明によるガラス組成物は、バルク状態でレーザあるいは光増幅作用を示すが、コア部を中心とした領域にNiイオンをドープした光導波路あるいは光ファイバにおいても同様の作用を示した。

【0086】ファイバ作製法としては、ロッドインチュ  
ープ法により、クラッドガラスにはドーパントを含まないガラス組成表1の組成番号1のガラスを、母材ガラス\*

\*にはPbOまたは $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 等の3a族金属の添加により高屈折率特性を付与した本発明のガラス組成物を母材組成ガラスとして用い、線引きする方法が適用できた。

【0087】

【実施例】以下、表及び図面を参照して本発明の実施例を詳細に説明する。

【0088】本発明の実施例の光増幅器用ガラス組成物の組成表を表1～表3に示す。なお、単位はモル%である。

【0089】

【表1】

組成 番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
分子式										
SiO <sub>2</sub>	59	55.5	55.5	51.5	49.5	51	54	53	53	55
GeO <sub>2</sub>			4	4	4	4	4	4	4	4
SnO										
PbO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.7	0.7	0.7	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	13	13	19	15	13	13	13	13	13
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
ZnO	21	21	21	17	23	21	21	21	21	21
CdO										
TiO <sub>2</sub>	4	7	3	5	5	5		3	1	5
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							4	2	4	
Li <sub>2</sub> O										
Na <sub>2</sub> O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
K <sub>2</sub> O	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	5	3	3	3	
MgO										
CaO										
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
Ni(ppm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

【0090】

【表2】

組成 番号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
分子式										
SiO <sub>2</sub>	30		58	58						
GeO <sub>2</sub>	28	58			58	58	58	58	58	58
SnO										
PbO	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	13			7	7	5	13	13	13
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			13		6		5			
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				13		6	3			
ZnO	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
CdO										
TiO <sub>2</sub>	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5		2.5	5
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								4.5	2	
Li <sub>2</sub> O										3
Na <sub>2</sub> O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
K <sub>2</sub> O	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	
MgO										
CaO										
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
Ni(ppm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

【0091】

【表3】

組成 番号	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
分子式										
SiO <sub>2</sub>	55	56	56	56	30	28	28	28	28	29
GeO <sub>2</sub>					26	26	20	20	26	29
SnO							6	6		
PbO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	13	13	13	5	5	13	13	13	13
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					8					
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						8				
ZnO	21	21	21	21	15	15	21	21	21	21
CdO					6	6			1	
TiO <sub>2</sub>	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	3.5	4.5	4.5	4.5	2.5
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>										2
Li <sub>2</sub> O						1		1	1	
Na <sub>2</sub> O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2					
K <sub>2</sub> O	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.5	2.5	2.5	2.5	
MgO	3									2
CaO		2				2	2	2	2	
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2			2				
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				2			2			
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					2			2	2	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Ni(ppm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

【0092】

【実施例1】本発明の第1の実施例（実施例1）のガラス組成物は、ガラス組成番号1に示すガラス組成物（モル％）を以下の方法により合成した。

【0093】まず、ホストガラスのガラス原料であるSiO<sub>2</sub>、PbO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、TiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O等の酸化物粉末を秤量した後、ドーパント剤であるNiO酸化物の1000ppmを上記ホストガラス組成原料に加えて、これを瑪瑙乳鉢中で十分に混合した後、所定の量を白金製の坩堝に入れ、雰囲気ガスに大気ガスを用い、このガス気流中の電気炉で室温から2℃/min～20℃/minの昇温速度で加熱し、1000℃で1時間保持し、ガラス原料中の水分及び吸着酸素を脱気させた後、2℃/min～20℃/minの昇温速度で1500～1600℃まで加熱制御し、同温度で60～90分間保持し、熔融合成した。熔融合成したガラス融液は、600～750℃に余熱した鉄板上に流し出し、室温まで自然冷却した。

【0094】次に、雰囲気ガスを空気ガスまたは酸素ガスとする電気炉中において600～800℃で10時間保持し、その後、0.5℃/min～2℃/minの速度で室温まで徐冷した。徐冷したガラスは10mm×20mm×2mmの板状に切り出し、切削面を6000番相当までの研磨を行った。

【0095】同様にして表1及び表2に記載のガラス組成物2～19についてもNiドーブガラスを製造した。

【0096】

【発光特性】合成したNiドーブガラスの蛍光測定は、発振波長が1.06μmのYAGレーザ光を励起光に用い、冷却Geを検出器とした分光光学系により1100～1700nmまでの波長範囲を測定したところ、図1と同様な蛍光スペクトルが得られた。

【0097】また、熔融雰囲気による発光強度を調べるため、ガラス組成番号1及び2のガラスについて、ガラス合成雰囲気条件を変えてNiドーブガラスを製造した。このガラス系の蛍光測定の結果を表4に示す。

【0098】

\* \* 【表4】

蛍光測定 試料番号	ガラス 組成番号	ガラス合成雰囲気		再加熱処理雰囲気		発光波長 範囲 ( $\mu\text{m}$ )	中心波長 ( $\mu\text{m}$ )	発光強度 (測定試 料番号1 を基準)
		不活性 ガス種	酸素濃度 (%)	不活性 ガス種	酸素濃度 (%)			
1	1	—	大気	—	大気	1.1~1.7	1.39	1.0
2	1	He	5	—	大気	1.1~1.7	1.39	0.05
3	1	He	10	—	大気	1.1~1.7	1.39	0.1
4	1	He	20	—	大気	1.1~1.7	1.39	1.0
5	1	He	50	—	大気	1.1~1.7	1.39	1.5
6	1	—	100	—	100	1.1~1.7	1.39	1.5
7	2	He	5	—	大気	1.1~1.7	1.39	0.1
8	2	—	大気	—	大気	1.1~1.7	1.39	2.0
9	2	He	20	—	大気	1.1~1.7	1.39	2.5
10	2	—	50	—	大気	1.1~1.7	1.39	3.0
11	2	—	100	—	50	1.1~1.7	1.39	3.0
12	2	—	100	—	100	1.1~1.7	1.39	3.5

表4に示すように、発光強度は、熔融雰囲気中の酸素濃度が20%以上の条件では急激に増大する。即ち、本発明のガラス組成物は、熔融雰囲気に大気ガスを用いてガラス合成を行っても発光強度の大幅な低下は招かないことが分かる。

【0099】さらに、ドーパント量による発光強度を調※

20※べるため、ガラス組成番号1のガラス組成物について、表5に示すように、ドーパント剤の量を変えてNiドーパントガラスを製造した。このガラス系の蛍光測定結果を表5に示す。

【0100】

【表5】

蛍光測定番号 ホスト組成：組成 番号1を基準	Niドーパント量 (ppm)	発光波長範囲 ( $\mu\text{m}$ )	中心波長 ( $\mu\text{m}$ )	発光強度比 (測定番号1を 基準)
13	50	1.1~1.7	1.39	0.1
14	100	1.1~1.7	1.39	0.2
15	500	1.1~1.7	1.39	1.0
16	1000	1.1~1.7	1.39	1.0
17	2000	1.1~1.7	1.39	0.8
18	3000	1.1~1.7	1.39	0.6
19	5000	1.1~1.7	1.39	0.2

【0101】

【レーザ特性】合成したガラスを直径2mm、長さ20mmに切断後、端面を研磨して中心波長1.4 $\mu\text{m}$ の狭帯域フィルタを備えたレーザ共振器内に固定した。片側より1.06 $\mu\text{m}$  YAGレーザ光を200mW入射したところ100mWの出力が得られた。この時の発振波長は1.4 $\mu\text{m}$ 、線幅は0.01 $\mu\text{m}$ 以下であった。ま

た、表1～表3のガラス組成物は何れもレーザ発振した。

【0102】ここで、増感イオン量による発振効率を調べるため、増感イオン量の発振効率依存性を調べた。測定結果を表6に示す。

【0103】

【表6】

蛍光測定試料 番号(組成番号 1を基準)	TiO <sub>2</sub> 増感イオ ン量(モル%)	発光波長範囲 ( $\mu\text{m}$ )	中心波長 ( $\mu\text{m}$ )	発光強度比 (測定番号1を 基準)
20	1	1.1~1.7	1.4	0.1
21	2	1.1~1.7	1.4	0.1
22	3	1.1~1.7	1.4	0.3
23	5	1.1~1.7	1.4	1.0
24	7	1.1~1.7	1.4	0.8
25	10	1.1~1.7	1.4	0.6
26	15	1.1~1.7	1.4	0.3

このガラス系では、増感イオンであるTiO<sub>2</sub>組成の増大とともにレーザの発振効率が改善され、TiO<sub>2</sub>組成が3~7mol%のガラス組成物では発振効率が著しく増加した。

【0104】前記発光及びレーザ特性は、ガラス組成及び再加熱処理温度により大きく変化したが、これはガラス組成及び雰囲気ガス組成により発光イオンとなるNi<sup>+</sup>イオンの含有量が大きく変動するためである。

【0105】本発明のレーザ及び光増幅用組成物の製造法によれば、ガラス組成としてSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnOを主要組成に用い、これに増感イオンであるTiO<sub>2</sub>またはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加し、これをガラス合成及び再加熱処理時の雰囲気ガス中の酸素濃度を制御することにより、発光イオンとなるNi<sup>+</sup>イオンと強磁性体を発現する金属Ni微細粒子の合成反応を促進できた。

【0106】

【ファイバ製造】ファイバ作製法は、ロッドインチューブ法を用い、クラッドガラスにはドーパントを含まない表1に示したガラス組成番号1のガラスを用い、コアガラスとして、PbOまたはSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の3a族金属を添加し、高屈折率特性を付与した表1~表3のガラス組成物を入れ、線引きする方法が適用できた。

【0107】

【永久磁石の製造方法】合成したガラス組成番号1及び12のガラスを、ボールミルまたはスタンプミル粉砕器を用いて粉砕し、粉砕粒子サイズが1 $\mu\text{m}$ 以下のガラス粉末に加工し、これをゴムまたはエポキシ樹脂あるいはフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂と混練し、この混合物を非磁性金型内に入れ、加圧方向と印加磁場方向と

を直角にし、加圧力3ton/cm<sup>2</sup>、印加磁場15KGの条件で圧縮成形した。

【0108】この圧縮成形体を空気中で120℃、1時間加熱し固化した。

【0109】この磁石はガラス組成番号1の場合、密度が4.0g/cm<sup>3</sup>、磁気特性は飽和磁化(4 $\pi$ Is)76G、残留磁束密度(4 $\pi$ Ir)63G、保磁力4300eであった。

【0110】また、ガラス組成番号12の場合、密度が4.2g/cm<sup>3</sup>、磁気特性は飽和磁化(4 $\pi$ Is)108G、残留磁束密度(4 $\pi$ Ir)83G、保磁力3100eであった。

【0111】なお、磁石作成時の加圧力を増すと密度が向上するため、飽和磁化、残留磁化が増大し、磁石の品質が向上する。

【0112】

【実施例2】本発明の第2の実施例(実施例2)は、前記ガラス組成番号23、24及び25の組成を秤量し、これを瑪瑙乳鉢中で十分に混合した後、所定の量を白金製の坩堝に入れ、雰囲気ガスに純酸素ガスを用いて前記第1の実施例と同様の方法により合成した。

【0113】このガラス系は必須要素にSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成を加えたガラス組成物である。

【0114】このガラス組成物においても、図1と同様な蛍光スペクトルが得られた。このガラス系では、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成の増加、並びに最適な雰囲気ガス組成の組み合わせにより、表7に示すように蛍光強度の増大が達成できた。

【0115】

【表7】

ガラス組成番号	蛍光測定試料番号	3a族添加量(モル%)	酸素ガス雰囲気(%)	発光波長範囲(μm)	中心波長(μm)	発光強度比(蛍光測定番号1を基準)
23	27	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2%	大気	1.1~1.7	1.39	1.2
23	28	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2%	100	1.1~1.7	1.39	1.4
24	29	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2%	大気	1.1~1.7	1.39	1.3
24	30	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2%	100	1.1~1.7	1.39	1.5
25	31	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2%	大気	1.1~1.7	1.39	1.3
25	32	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2%	100	1.1~1.7	1.39	1.5
26	33	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2%	大気	1.1~1.7	1.39	1.1
26	34	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2%	100	1.1~1.7	1.39	1.3
27	35	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2%	大気	1.1~1.7	1.39	1.1
27	36	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2%	100	1.1~1.7	1.39	1.3
28	37	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2%	大気	1.1~1.7	1.39	1.1
28	38	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2%	100	1.1~1.7	1.39	1.2

特に、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成が2mol%以上、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成が2mol%以上、また、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成が2mol%以上のガラス組成物で、雰囲気ガスの酸素濃度が20%以上では蛍光強度が著しく増加した。

【0116】上述した、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成が増大に伴う蛍光強度の増大は、ガラス中の発光イオン密度の増加に起因する。

【0117】即ち、Ni<sup>+</sup>イオンのイオン密度は、増感イオンであるTiO<sub>2</sub>及びNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に加え、3b族金属元素のSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成により制御できることを示している。即ち、このガラス系では前記第1の実施例に比べると発光イオンの組成選択性は拡大する。

【0118】

【ファイバ製造】このガラス組成物においても前記第1の実施例の方法でファイバ化が図られ、かつ前記第1の実施例と同様な発振効率を持つレーザ特性及び磁気特性が得られた。

【0119】

【発振特性】これらのガラス組成物においても第1の実施例と同様にして同様な発振効率を持つレーザ特性及び磁気特性が得られた。

【0120】

【永久磁石製造】飽和磁化が1.5emu/gの値を持つガラス組成番号24に示す組成物を、前記粉碎機を用いて粉碎し、粉碎粒子サイズが1μm以下のガラス粉末を作製し、これをエポキシ樹脂5重量%と混練した。次に、この混合物を非磁性金型内に入れ、加圧方向と印加磁場方向とを直角にし、加圧力3.5ton/cm<sup>2</sup>、印加磁場13KGの条件で120℃、1時間加熱して圧縮成形した。この磁石は密度が4.1g/cm<sup>3</sup>、磁気特性は飽和磁化(4πIs)152G、残留磁束密度(4πIr)110G、保磁力350Oeであった。こ

のようにして製造した粉末磁石は切削加工が可能であった。

【0121】

【実施例3】第3の実施例のガラス組成物は、ガラス組成番号18~22、26~30に示すように、増感イオンであるTiO<sub>2</sub>組成が最大5モル%、K<sub>2</sub>O等のアルカリイオン及びMgO等のアルカリ土類イオンが2~5%含まれることである。

【0122】この組成物においても第1の実施例のガラス組成物と同様、図1に示される蛍光スペクトルが得られた。

【0123】

30 【ファイバ製造】このガラス組成物においても前記第1の実施例の方法でファイバ化が図られた。

【0124】

【発振特性】また、このガラス組成物においても前記第1の実施例と同様な発振特性及び発振効率を持つレーザ特性が得られた。

【0125】

40 【永久磁石特性】飽和磁化が1.3emu/gの値を有する組成番号21のガラスを用いて、第1の実施例と同様の方法で粉末永久磁石を製造した。この磁石の磁気特性は飽和磁化(4πIs)180G、残留時速密度(4πIr)150G、保磁力400Oeであった。

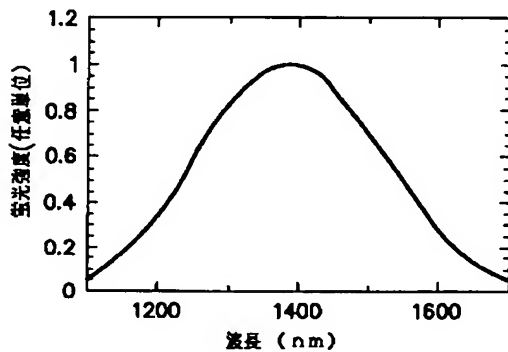
【0126】本発明の製造方法を用いることにより、前記全てのガラス組成物を粉末永久磁石に適用でき、かつNi<sup>+</sup>イオンを活性中心とするレーザあるいは光増幅器が構成できる。

【0127】以上、本発明を実施例に基づき具体的に示したが、本発明は前記実施例に限定されるものでなく、その要旨を逸脱しない範囲において、種々変更可能であることはいうまでもない。

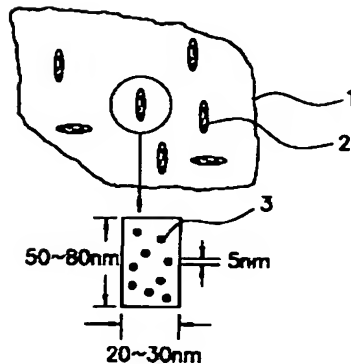
【0128】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によるNiドーパドガラス組成物は、ガラス合成法として汎用な坩堝溶融法を用い、ガラス合成時及びその後の再加熱処理時の加熱温度と雰囲気ガス組成の調整によりガラス中のNi<sup>2+</sup>イオンを安定生成させ、かつ金属Ni微粒子を生成することができる。このガラス組成物においてはNi<sup>2+</sup>イオンによる1.1～1.6μmの広帯域な発光特性と、磁性微粒子金属Niによる強磁性特性が具備されるため、ガラス製造上極めて有利な特徴を持っており、レーザー発振材料、光増幅材料としての応用はもとより、強磁性の特性を活かして粉末磁石材料に用いることができる。中でも、光増幅材料としてこの材料をファイバに加工すれば、光通信の実用波長である1.3～1.5μm帯の全波長域に適用できる広帯域な光増幅器が実現される。また、ガラス組成に耐候性に優れたSiO<sub>2</sub>を主要組成とすることから、製造方法の容易さに加えて通信システムの信頼性向上と経済化を図ることが可能である。【0129】さらに、この製造方法ではドーパントの殆どはガラス合成過程で熱分解するため、ドーパントの出\*

【図1】



【図3】



\* 発原料は化学結合状態やそのイオン価数に大きく依存せず、多種多様な形態の適用が可能である。しかも、合成したガラスからの素子形成、あるいはファイバ作製した後も前述したように再加熱処理と同様の処理を施すことにより、素子やファイバ内に発光イオンを再生成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】表1及び表2中の組成番号1及び12のガラス組成物を1.06μmのYAGレーザーで励起した時の発光スペクトル特性を示す図

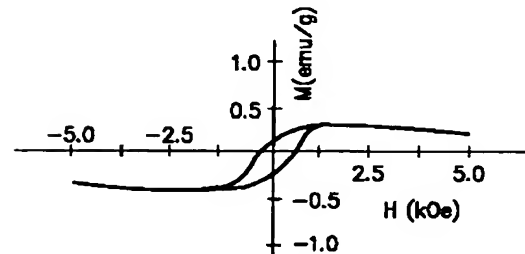
【図2】表1中の組成番号1のガラス組成物を試料振動型磁気測定器により測定した時のヒステリシス曲線を示す図

【図3】本発明による粉末永久磁石に使用する金属Ni微粒子分散ガラスの透過電子顕微鏡画像の模式図

【符号の説明】

1：Ni微粒子分散ガラス、2：金属Ni微粒子のセル、3：金属Ni微粒子。

【図2】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	タームコード (参考)
C 0 3 C 3/253		C 0 3 C 3/253	
H 0 1 F 1/00		H 0 1 S 3/17	
H 0 1 S 3/17		H 0 1 F 1/00	Z
(72)発明者 金森 照寿 東京都新宿区西新宿 3 丁目 19 番 2 号 日本 電信電話株式会社内		F ターム (参考) 4G062 AA04 AA09 AA15 BB01 BB10	
(72)発明者 清水 誠 東京都新宿区西新宿 3 丁目 19 番 2 号 日本 電信電話株式会社内			CC04 DA01 DA02 DA03 DA04
(72)発明者 大石 泰丈 東京都新宿区西新宿 3 丁目 19 番 2 号 日本 電信電話株式会社内			DA05 DA06 DB01 DB02 DB03
			DB04 DC01 DD01 DD02 DD03
			DE04 DF01 DF02 DF03 EA01
			EA02 EA03 EA10 EB01 EB02
			EB03 EC01 EC02 EC03 ED01
			ED02 ED03 EE01 EE02 EE03
			EF01 EF02 EF03 EG01 EG02
			EG03 FA01 FA10 FB01 FB02
			FB03 FB04 FC01 FD01 FD02
			FD03 FD04 FD05 FD06 FE01
			FE02 FE03 FF01 FG01 FG02
			FG03 FG04 FH01 FJ01 FJ02
			FJ03 FK01 FK02 FK03 FL01
			GA01 GA10 GB01 GC01 GD01
			GE01 HH01 HH03 HH05 HH06
			HH07 HH09 HH11 HH12 HH13
			HH15 HH17 HH18 HH20 JJ01
			JJ03 JJ04 JJ05 JJ07 JJ10
			KK01 KK03 KK05 KK07 KK10
			MM02 MM04 MM21 MM29 NN19
			NN20 PP14 PP17
			5E040 AB10 BB03 CA16 CA20 HB06
			HB11 NN02
			5F072 AB07 JJ20 RR01 YY06 YY11
			YY17 YY20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ ~~SKewed/SLANTED IMAGES~~
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**